

PAT-NO: JP409097637A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09097637 A

TITLE: JOINT PART OF OXIDE SUPERCONDUCTOR  
AND METAL TERMINAL,  
AND ITS FORMING METHOD

PUBN-DATE: April 8, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KAKAZU, OSAMU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

CHODENDO HATSUDEN KANREN KIKI ZAIRYO  
GIJUTSU KENKYU KUMIAI

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP07253365

APPL-DATE: September 29, 1995

INT-CL (IPC): H01R004/68, H01R043/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a joint part for electrically connecting an oxide superconductor and a metal terminal in low contact resistance.

SOLUTION: A joint part for electrically connecting an oxide superconductor and a metal terminal has an oxide superconductor 1, a covering layer 3 closely coming in contact with the oxide superconductor 1 and made

of silver or a silver alloy, a soldering layer 4 closely coming in contact with the covering layer 3 and made of a Pb-Sn-Sb-Ag alloy, and a metal terminal 2a closely coming in contact with the soldering layer 4. By using the Pb-Sn-Sb-Ag alloy in soldering, the dissolution of silver into solder is retarded, and the joint part with low electric resistance can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1997, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-97637

(43) 公開日 平成9年(1997)4月8日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 R 4/68  
43/00Z A A  
Z A AH 0 1 R 4/68  
43/00Z A A  
Z A A Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-253365

(22) 出願日 平成7年(1995)9月29日

(71) 出願人 391006887

超電導発電関連機器・材料技術研究組合  
大阪府大阪市北区西天満5丁目14番10号  
梅田UNビル

(72) 発明者 嘉数 修

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電  
気工業株式会社大阪製作所内

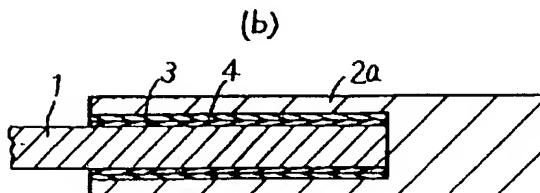
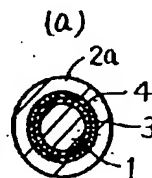
(74) 代理人 弁理士 深見 久郎 (外2名)

(54) 【発明の名称】 酸化物超電導体と金属端子との接合部およびその形成方法

(57) 【要約】

【課題】 酸化物超電導体と金属端子とを低い接触抵抗で電氣的に接続する接合部を提供する。

【解決手段】 酸化物超電導体と金属端子とを電氣的に接続する接合部は、酸化物超電導体1と、これに密着しかつ銀または銀合金からなる被覆層3と、被覆層3に密着しかつPb-Sn-Sb-Ag合金からなるハンダ付け層4と、ハンダ付け層4に密着する金属端子2aとを備える。Pb-Sn-Sb-Ag合金をハンダ付けに用いることにより、ハンダへの銀の溶解が抑制され、電気抵抗の低い接合部が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物超電導体と金属からなる端子とを電気的および機械的に接続する接合部であって、前記酸化物超電導体と、前記酸化物超電導体に密着し、かつ銀または銀合金からなる被覆層と、前記被覆層に密着し、かつPb-Sn-Sb-Ag合金からなるハンダ付け層と、前記ハンダ付け層に密着する前記端子とを備える、酸化物超電導体と金属端子との接合部。

【請求項2】 酸化物超電導体と金属からなる端子とを電気的および機械的に接続する接合部を形成する方法であって、銀または銀合金からなる層で覆われた酸化物超電導体を準備する工程と、前記銀または銀合金からなる層にPb-Sn-Sb-Ag合金からなるハンダを用いて前記端子をハンダ付けする工程とを備える、酸化物超電導体と金属端子との接合部の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】 【発明の属する技術分野】 本発明は、電流容量の大きい酸化物超電導体と金属端子とを接合するための技術に関するものであり、特に、電力、輸送、高エネルギー、医療等の酸化物超電導体が有効利用される分野において、用いられる技術である。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、より高温領域で超電導状態を示す酸化物超電導体が発見され、その実用的な応用が期待されている。

【0003】 その用途において、酸化物超電導体は、外部電源と電気的に接続されるが、室温中から超電導体の機能する低温まで電流を導入するには、金属端子を介するのが一般的である。そこで、金属端子と酸化物超電導体との接続部における電気抵抗が問題となる。

【0004】 たとえば、酸化物超電導体において抵抗によるジュール熱の発生しない液体窒素中（約77Kの温度）で、 $1\mu\Omega$ の接続抵抗が金属端子と超電導体との間に発生するとすると、1kAの通電時には、1Wのジュール熱が発生することになる。このような熱の発生下では、低損失という特性を損なうばかりか、発熱により超電導体を溶断させてしまうおそれもある。

【0005】 酸化物超電導体と金属端子とを接合する方法として、酸化物超電導体上にPVDまたはCVDにより銀または銀合金をメタライズし、その上にPb-Snの共晶ハンダを用いて金属端子をハンダ付けすることが考えられる。また、酸化物超電導体と銀または銀合金とを機械的に複合化し、加工後に、銀または銀合金上にPb-Snの共晶ハンダを用いて金属端子をハンダ付けする方法も考えられる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、本発明者の実験によれば、銀は溶融したPb-Sn合金ハンダに溶解しやすく、特に高温、長時間の浸漬時には、かなりの銀が溶解し、消失することがわかった。このように酸化物超電導体を覆う銀が損失すると、金属端子が銀を介して酸化物超電導体と接続される部分において、接触抵抗が増大し、通電時に大量の発熱が生じ、その結果、酸化物超電導体が溶断するおそれもあった。

10 【0007】 銀で覆われた大電流容量の酸化物超電導体をハンダ付けで金属端子に接続する場合、ハンダと銀被覆およびハンダと金属端子との濡れ性を確認しながら慎重に行なう必要があるため、どうしてもある程度の作業時間が必要であり、したがって、溶融ハンダに銀被覆材料を浸漬する時間は長くなってしまう。

【0008】 また一方で、より低温においてハンダ付けができるよう、InまたはBiを含む低融点ハンダを採用することも考えられる。しかし、これらの低融点ハンダは、一般に用いられているPb-Snハンダに比べて低温での比抵抗が大きく、また、銀や金属との濡れ性が悪い。このため、低融点ハンダを用いると、接触抵抗にばらつきが生じ、安定して電気的に良好な接続を得ることが困難である。

【0009】 本発明の目的の1つは、上述した問題点を解決し、酸化物超電導体と金属端子とを低い接触抵抗で電気的に接続する技術を提供することである。

【0010】 本発明のさらなる目的は、酸化物超電導体と金属端子とを容易にかつ機械的に強く接合できる技術を提供することである。

30 【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明は、酸化物超電導体と金属からなる端子とを電気的および機械的に接続する接合部を提供するものであり、この接合部は、酸化物超電導体と、酸化物超電導体に密着しかつ銀または銀合金からなる被覆層と、被覆層に密着しかつPb-Sn-Sb-Ag合金からなるハンダ付け層と、ハンダ付け層に密着する端子とを備える。

【0012】 さらに本発明は、酸化物超電導体と金属からなる端子とを電気的および機械的に接続する接合部を形成する方法を提供し、この方法は、銀または銀合金からなる層で覆われた酸化物超電導体を準備する工程と、銀または銀合金からなる層にPb-Sn-Sb-Ag合金からなるハンダを用いて端子をハンダ付けする工程とを備える。

## 【0013】

【発明の実施の形態】 上述した課題を解決するため、拡散反応により銀がハンダ中に溶解していく現象、いわゆる銀食われ現象を起こさないPb-Sn-Sb-Ag合金をハンダとして使用した。この合金をハンダとして使用することで、酸化物超電導体にコーティングした銀が

消失するという問題点は解決された。また、4. 2~77Kという低温において、Pb-Sn-Sb-Ag合金ハンダは、一般に使用されるPb-Sn合金ハンダと同等またはそれ以下の比抵抗を有するため、接合部における接触抵抗に悪影響を与えることがなかった。

【0014】本発明において用いられるハンダは、61.5~30重量%好ましくは46.5~38.5重量%のPb、3.5~60重量%好ましくは50~57重量%のSn、3~8重量%好ましくは3~3.5重量%のSbおよび0.5~2重量%好ましくは0.5~1重量%のAgからなるPb-Sn-Sb-Ag合金とすることができる。Pb-Sn-Sb-Ag合金について、この組成範囲は好ましく本発明を実施し得る範囲である。本合金は、Pbを基とする。Snは、ハンダ付けをよくするため添加される。その添加量は、ハンダ付けを向上させるため3.5重量%以上が好ましい。また、Snを過度に添加すると、ハンダの銀食われ防止能を維持するためAgをより多く添加する必要がある。Agの含量が高くなるとハンダの融点上がる。銀食われ防止能を維持しつつ比較的低い融点を維持するには、Snの含量を60重量%までとすることが望ましい。Sbは、熱処理後の接着強度の低下を防止するため添加される。またSbはAgの添加による融点上昇を抑制する。このような効果をもたらすため、Sbの添加量は3重量%以上が好ましい。一方、Sbの添加量が高くなりすぎると融点がかえって上昇し、ハンダ付けが悪くなるため、その添加量は8重量%以下が好ましい。Agは、銀食われ現象を防止するため添加される。この防止効果を顕著なものとするため、添加量は0.5重量%以上が好ましい。一方、銀の添加量が高くなると融点上昇するため、その添加量は2重量%以下とすることが好ましい。以上に示す組成の合金は、約200℃~約230℃の液相線温度を示し得る。

【0015】本発明において酸化物超電導体には、イットリウム系酸化物超電導体、ビスマス系酸化物超電導体、タリウム系酸化物超電導体などの種々の酸化物超電導体を用いられる。用いられる酸化物超電導体の形状は、特に限定されるものではなく、バルク、線材、フィルム等、種々の形態の酸化物超電導体について本発明が適用される。

【0016】本発明において酸化物超電導体は銀または銀合金で被覆される。被覆層は、たとえばスパッタリング、イオンプレーティング等により形成できる。酸化物超電導体の表面に銀または銀合金からなるメタライズ層を形成する場合、その厚みは特に限定されることはないが、たとえば0.01~20μmとすることができる。メタライズ層の顕著な効果を得るため、その厚みは0.01μm以上が好ましい。またその効果は、20μm程度で飽和に達すると考えられる。

【0017】一方、本発明は、酸化物超電導体と銀また

は銀合金からなる安定化材とを複合した材料、たとえば線材の接合に適用される。このような複合材料には、酸化物超電導体の原料粉末を銀または銀合金からなるチューブに充填し、これに塑性加工および熱処理を施すプロセス（いわゆるパウダー・イン・チューブ法）によって得られる線材、銀または銀合金の基材上に蒸着やゾルゲル法などによって酸化物超電導材料を堆積させた線材や素子などが含まれる。この場合、銀または銀合金の被覆は、上述したメタライズ層の場合よりも一般的により厚い。

【0018】本発明において酸化物超電導体の被覆に用いられる銀合金には、たとえば、Ag-Mn、Ag-Au、Ag-Pt、Ag-Mgなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0019】本発明では、銀または銀合金からなる被覆上にPb-Sn-Sb-Agのハンダを用いて金属端子をろう付けする。このハンダを用いることにより、被覆における銀のハンダへの溶解は抑制され、ろう付けによる固定は容易に達成される。ろう付け温度は、たとえば200℃~230℃とすることができる。用いられる金属端子の材質は、特に制限されるものではないが、たとえば、銅、銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金、貴金属、貴金属合金などがある。

【0020】

【実施例】Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub> およびCuOの粉末を、Bi: Sr: Ca: Cu=2: 2: 1: 2となるよう混合し、仮焼結と粉碎を繰返し、ビスマス系2212相の組成からなる粉末を調整した。次に、得られた粉末を静水圧プレスにより成形し、得られた成形体を加熱し、焼結体を得た。得られた焼結体に、通常のレーザベダスタル法に従ってCO<sub>2</sub>レーザビームを照射し、溶融させた部分から、ビスマス系酸化物超電導体の多結晶を成長させた。その後、得られた多結晶を大気中でアニールしてビスマス系2212相酸化物超電導体のバルク材を調製した。

【0021】得られた酸化物超電導体の両端部に、銀をスパッタリング法によってメタライズした。次に、メタライズした部分に、円筒状の銅電極をハンダ付けした。ハンダには、Pb-Sn-Sb-Ag合金および一般的なPb-Sn共晶合金をそれぞれ用いた。Pb-Sn-Sb-Ag合金の組成は、Sn53重量%、Sb3重量%、Ag1重量%、Pb残部であった。ハンダ付けは、下に示す表1の液相線温度（合金の融点に相当する）から220℃の間の温度にて行なった。

【0022】図1は、円筒状の酸化物超電導体1の両端に円筒状の銅電極2aおよび2bが接合された様子を示している。図2は、銅電極と酸化物超電導体との接合部を拡大した(a) X-X'断面図および(b) Y-Y'部分断面図である。酸化物超電導体1の周囲には、銀からなるメタライズ層3が形成され、その周りにはハンダ

付け層4が形成されている。銅電極2aは、メタライズ層3およびハンダ付け層4を介して酸化物超電導体1に接合されている。酸化物超電導体1は、銅電極2aに電氣的に接続され、かつ機械的に接続固定されている。

【0023】温度約77Kの液体窒素中で、ハンダ付けを行なった接合部の接触抵抗を測定した。接触抵抗は、図1に示すように、電圧端子を銅電極および酸化物超電導体からそれぞれ取り、電流-電圧特性から求めた。また接触抵抗を測定した後、ハンダを溶融させて銅電極を\*

各半田による接触抵抗結果及び銀の消失

	液相線温度 (℃)	接触抵抗( $\mu\Omega$ at 77K)	銀の消失の有無
Pb-Sn共晶合金	183	1.0	20%が消失
Pb-Sn-Sb-Ag合金	205	0.2	なし

【0025】次に、接触抵抗に寄与するハンダの比抵抗について測定を行なった。測定は、超電導体を使用される代表的な液体ヘリウム温度4.2Kおよび液体窒素温度77Kにて、4端子法により行なった。上述したそれぞれのハンダについて測定を行なった結果を表2に示す。 ※20

各合金の低温比抵抗

	77Kでの比抵抗( $\mu\Omega\text{m}$ )	4.2Kでの比抵抗( $\mu\Omega\text{m}$ )
Pb-Sn共晶半田合金	$1 \times 10^{-1}$	$4.0 \times 10^{-3}$
Pb-Sn-Sb-Ag合金	$7.1 \times 10^{-2}$	$3.5 \times 10^{-3}$

【0027】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、酸化物超電導体と金属端子とを低い接触抵抗で電氣的に接続することができる。また本発明は、酸化物超電導体と金属端子とを容易にかつ機械的に強く接合する技術を提供する。このことより、本発明は、電力ケーブル、マグネット、超電導素子など、酸化物超電導体が有効利用される分野において有用なものである。

【図面の簡単な説明】

\*外し、酸化物超電導体表面からの銀の消失の有無を確認した。銀が消失した部分ばハンダがついていなかった。以上の実験結果を表1に示す。表に示すように、本発明に従えば、酸化物超電導体上に形成された銀のメタライズ層を消失させることなく、接触抵抗の低い接合を行なうことができる。

【0024】

【表1】

※す。いずれの温度でも、Pb-Sn-Sb-Ag合金の比抵抗はPb-Sn共晶ハンダ合金より低かった。

【0026】

【表2】

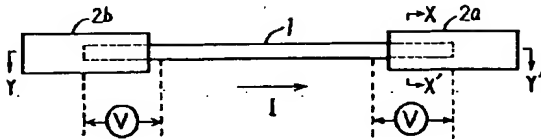
★【図1】酸化物超電導体のバルク材に円筒状電極を接合した状態を示す平面図である。

【図2】図1に示す接合部分を拡大した(a)X-X'断面図および(b)Y-Y'部分断面図である。

【符号の説明】

- 1 酸化物超電導体
- 2a、2b 銅電極
- 3 メタライズ層
- 4 ハンダ付け層

【図1】



【図2】

